



**Universidad
Zaragoza**



Fabricación de materiales nanoestructurados incorporando compuestos orgánicos altamente conjugados con aplicaciones en electrónica molecular y su caracterización

Trabajo de Fin de Grado en Química

2014-2015

Aitor García Serrano



Departamento de
Química Física
Universidad Zaragoza



Departamento de Química Física

Grupo de investigación PLATÓN (E-54)

Directora: Pilar Cea Minguez

Autor: Aitor García Serrano

Directora: Pilar Cea Minguez

Departamento de Química Física

Grupo de investigación PLATÓN

(E-54)

ÍNDICE

1. Introducción y antecedentes.....	1
2. Objetivos.....	3
3. Parte experimental: Materiales y Métodos.....	3
3.1. Instrumentación.....	3
3.2. Reactivos y disolventes.....	4
3.3. Sustratos	4
3.4. Sondas redox.	4
3.5. Electrodo.	4
3.6. Procedimiento de síntesis de la sal de diazonio.....	5
3.7. Procedimiento de <i>electrografting</i>	6
3.8. Procedimiento de caracterización por microscopía de sonda.....	7
4. Resultados y discusión.....	7
4.1. Caracterización electroquímica.....	7
4.2. Caracterización por microscopia de sonda.....	18
4.3. Caracterización espectroscópica (XPS).....	21
5. Conclusiones y perspectivas futuras	22
6. Bibliografía.....	23

Resumen

La necesidad de desarrollar dispositivos electrónicos eficientes y de bajo coste constituye uno de los objetivos primordiales en estos últimos años. Debido a la escasez de materias primas de algunos de los principales materiales que se utilizan en la actualidad como el ITO, la búsqueda de dispositivos electrónicos totalmente orgánicos representa una prioridad. En este trabajo de fin de grado se ha optimizado la síntesis *in situ* de sales de diazonio a partir de las correspondientes aminas. Posteriormente a través de un proceso de *electrografting*, se han formado películas de espesor controlado en diferentes sustratos de naturaleza orgánica, donde se ha demostrado la importancia del grupo TMS a la hora de minimizar la formación de multicapas. Además su ulterior caracterización electroquímica, microscópica (AFM) y espectroscópica (XPS) nos ha proporcionado la suficiente información como para conocer el espesor de la capa orgánica (formación de monocapa o multicapas), el grado de bloqueo del electrodo sobre el que se forma (gracias a la diferente información que proporcionan las sondas redox de hexacianoferrato (III) de potasio y dopamina), la morfología resultante (observando la rugosidad o el espesor de la película) y la composición química final de la capa.

The necessity of the development of electronic devices with high efficiency and low cost has become one of the first targets in the latest years. Together to the shortage of raw materials of some of the main materials like ITO, the search for all-organic electronic devices is a priority. In this TFG, an *in situ* synthesis of diazonium salts from their corresponding amines has been carried out. Thereafter, we have prepared controlled thickness films by means of an *electrografting* process onto different organic substrates, where the TMS group has shown its significance as protector group, preventing the multilayer formation. In addition, its electrochemistry, microscopic (AFM) and spectroscopy (XPS) characterization has provided us with enough information to know the thickness of the film (monolayer or multilayer formation), the blocking degree of the substrate (thanks to the different information than can be obtained from the electrochemical response of potassium hexacyanoferrate (III) and dopamine redox probes), the resulting morphology (staring at the roughness or the thickness of the film) and the final chemical composition of the layer.

1. Introducción y antecedentes

Nuestra sociedad demanda cada día con más fuerza la incorporación al mercado de productos electrónicos más pequeños, de mayor potencia y alta eficiencia. Este hecho, junto a las limitaciones tecnológicas y económicas de la tecnología del silicio¹, ha llevado al desarrollo de nuevas vías de investigación capaces de plantear soluciones a la problemática planteada. En este contexto surge la conocida como Electrónica Molecular, cuya idea subyacente es el uso de moléculas que, convenientemente funcionalizadas, puedan actuar a modo de hilos, cables, enchufes, diodos, etc. Así en 1974 Arie Aviram y Mark Ratner,² trabajadores del centro de investigación Thomas J. Watson de Nueva York, sugirieron que una sola molécula podría funcionar como un rectificador, y urgieron a la comunidad científica, a proponer modelos teóricos válidos sobre el transporte electrónico en las moléculas y los correspondientes efectos cuánticos asociados a este. A día de hoy, se ha demostrado experimentalmente que una sola molécula, o una monocapa, pueden conducir y conmutar la corriente eléctrica.³

Hasta el momento, la mayor parte de la literatura científica publicada en el campo de la Electrónica Molecular se ha centrado en el uso de electrodos metálicos (fundamentalmente oro) sobre el que moléculas orgánicas, con los grupos terminales adecuados, pueden quimisorberse. Sin embargo, las voces de algunos de algunos líderes científicos,⁴ han comenzado a apuntar a la necesidad de orientar las investigaciones hacia el uso de electrodos no metálicos, más económicos, que podrían ser flexibles y transparentes, además de mejorar la transferencia electrónica en la interfase electrodo-molécula. Esta evolución ha sido evidente en el campo de la Electrónica Orgánica, donde hoy en día se está investigando activamente (dispositivos orgánicos electroluminiscentes y celdas fotovoltaicas) en el uso de electrodos orgánicos, transparentes, flexibles, de bajo coste y competitivos en el mercado. Por todas estas razones, a las que hay que sumar el hecho de que los metales no son deseables en una futura optoelectrónica molecular (por el efecto *quenching* en los estados excitados del material orgánico), parece que una evolución natural en los estudios de Electrónica Molecular es tratar de dar ese salto hacia electrodos no metálicos (Figura 1).

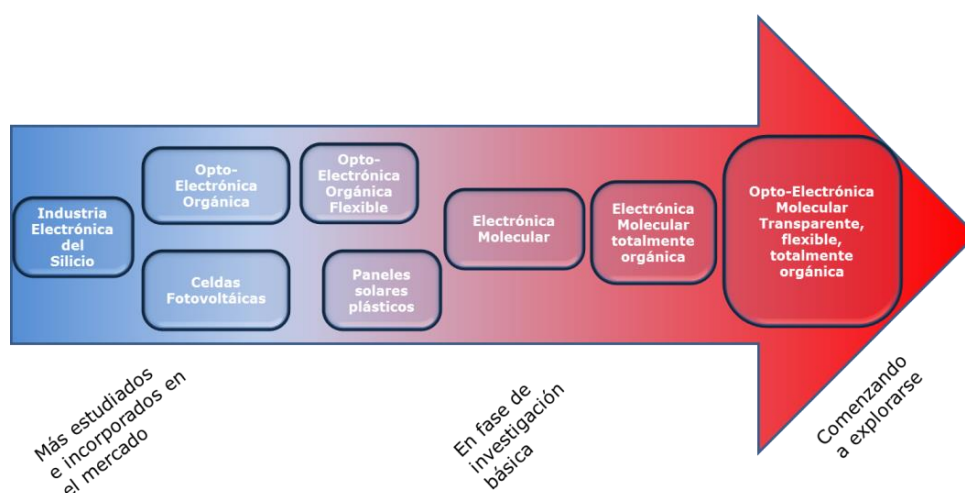


Figura 1. Evolución de la actividad investigadora en el campo de la opto-electrónica orgánica y la optoelectrónica molecular.⁵

La deposición de una monocapa estable sobre la superficie de un electrodo, puede hacerse a través de diferentes técnicas tales como Langmuir-Blodgett, autoensamblaje o métodos electroquímicos.⁶ Dentro de éstos últimos, el proceso de *electrografting*, estudiado desde los años 80 del pasado siglo, permite crear enlaces covalentes C-C entre la molécula y un electrodo basado en carbono. Sin embargo, esta técnica ha sido todavía poco empleada en el ámbito de la Electrónica Molecular. En la [Figura 2](#) se muestra un esquema explicativo del proceso de *electrografting* empleando sales de diazonio para depositar una película orgánica sobre electrodos basados en carbono.

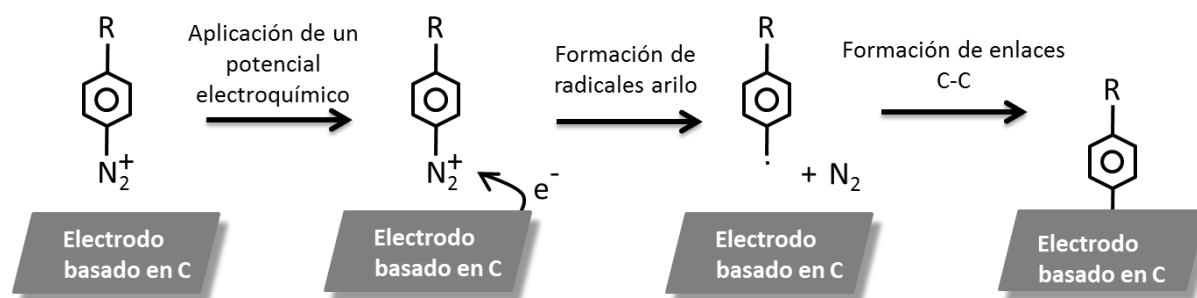


Figura 2. Esquema del proceso de formación de una monocapa sobre un electrodo de carbono a partir de un proceso de *electrografting* de una sal de diazonio.

Dado que este proceso no se había estudiado con anterioridad en el grupo de investigación en cuyo marco se ha desarrollado este trabajo, el primer paso fue escoger un sistema de referencia, estudiado en la literatura científica y reproducir los resultados, para posteriormente dar un paso más allá, depositando un material específicamente diseñado para su aplicación en Electrónica Molecular. Uno de los principales inconvenientes en los procesos de *electrografting* de sales de diazonio es que se producen crecimientos tridimensionales sobre la superficie del electrodo, generando multicapas de espesor variable, principal razón por su poco uso en investigaciones en el campo de la Electrónica Molecular, donde se requiere el uso de películas de espesor controlado y de unos pocos nanómetros. En la literatura se han tratado de utilizar técnicas que incluyen el uso de inhibidores⁷ o emplear sustituyentes en las posiciones 3 y 5 del anillo aromático terminal⁸ (puntos más reactivos por los que se generan las multicapas) para impedir estos crecimientos tridimensionales. Dada la aplicación de las monocapas que se pretenden generar por este procedimiento, es necesario además, que el grupo terminal en la posición 4 del anillo aromático terminal sea un buen grupo de anclaje con el electrodo superior (en estudios fundamentales, la punta de un microscopio de efecto túnel, STM, o un microscopio de fuerza atómica con punta conductora, c-AFM). Teniendo en cuenta estos requerimientos en este trabajo se ha elegido el grupo terminal trimetilsilano, $-Si(CH_3)_3$, abreviadamente TMS. Este grupo ha sido previamente estudiado por el grupo de investigación PLATON (que ha realizado estudios sistemáticos de oligofenilenetilenos (OPEs) en películas LB⁹⁻¹²) y se ha identificado como un buen grupo de anclaje.^{13,14} Una hipótesis adicional, al plantear este trabajo fue que el grupo TMS, al ser muy voluminoso, puede llegar a impedir o limitar la formación de multicapas en procesos de *electrografting*. Por estos motivos, hemos trabajado con la molécula que aparece en la [Figura 3](#), y que denominaremos abreviadamente TMS-OPE-NH₂.

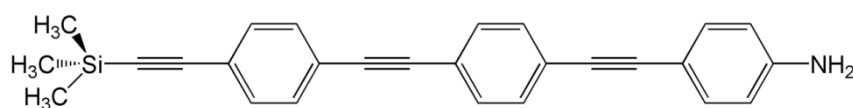


Figura 3. Estructura química de la 4-(4-(4-(trimetilsililetinil)feniletinil)feniletinil) anilina, abreviadamente TMS-OPE-NH₂.

2. Objetivos

Este proyecto tiene un carácter eminentemente formativo, como corresponde a un Trabajo Fin de Grado, TFG. Por ello, los objetivos primordiales del mismo se centran en la consolidación de las competencias propias de un graduado en química. Para ello, se ha desarrollado un proyecto en el marco de un grupo de investigación consolidado (grupo Platón, E-54 en una investigación contextualizada en el proyecto MINECO CTQ2013-50187-EXP) y para el que se han planteado unas hipótesis de trabajo tras un exhaustivo estudio bibliográfico. En el desarrollo de este trabajo de investigación se ha empleado el método científico, aplicando los principios y metodologías propias de la Química Física. El trabajo ha sido tutelado y supervisado por mi directora de TFG, pero uno de los objetivos que considero haber alcanzado, es lograr un importante grado de autonomía, espíritu crítico y capacidad para trabajar en el laboratorio, aportando nuevas ideas, e interpretando los resultados obtenidos. Finalmente, otro de los propósitos de este trabajo es ser capaz de comunicar los conocimientos científicos adquiridos tanto de forma escrita, a través de esta memoria, como, ulteriormente, en la presentación de este TFG ante el tribunal correspondiente.

Los objetivos científicos de este TFG se centran en la preparación y caracterización de una monocapa orgánica, con potenciales aplicaciones en Electrónica Molecular, sobre sustratos orgánicos mediante procedimientos electroquímicos. Para ello se ha empleado el proceso de *electrografting*, a partir de sales de diazonio, sintetizadas *in situ* a partir de la correspondiente amina. Para la deposición de la monocapa se han elegido diferentes electrodos orgánicos al objeto de verificar la versatilidad del método y la optimización del electrodo sobre el que depositar las películas. En particular, se ha utilizado grafito (GC), grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), y electrodos fabricados específicamente para este proyecto basados en tereftalato de polietileno con nanotubos de carbono (PET:CNT) y en poli(3,4-etilen-dioxitiofeno):poli(estirensulfonato) (PEDOT:PPS) que han sido proporcionados por el Prof. Jean Pierre Simonato (Director del laboratorio de síntesis e integración de nanomateriales del CEA-Grenoble). Las películas fabricadas sobre estos electrodos se han caracterizado mediante técnicas electroquímicas, espectroscópicas y de microscopía de sonda. Todo ello me ha permitido consolidar conocimientos en el área de la electroquímica, la nanofabricación y la nanocaracterización.

3. Parte Experimental

A continuación se relacionan los equipos empleados en el desarrollo de este TFG así como los reactivos y materiales empleados y la metodología seguida.

3.1. Instrumentación

Los equipos utilizados en este trabajo incluyen:

- Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N, perteneciente al grupo PLATON y ubicado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias. Se ha empleado una celda electroquímica Metrohm 6.1415.210 acoplada a este equipo.
- SPM Multimode 8 from Veeco-Bruker ambiental (AFM) del Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA: lma.unizar.es) ubicado en el edificio I+D+i del Campus Río Ebro.

- XPS Kratos AXIS ultra DLD espectrofotómetro con una fuente de rayos monocromática Al K (1486,6 eV). Los picos están referenciados al pico C(1s) a 284,6 eV. El equipo pertenece al LMA.
- Ultrasonidos modelo J.P.Selecta 3000683.
- Balanza Sartorius CP 225D, del grupo PLATON y ubicada en el Departamento de Química Física.

3.2. Reactivos y disolventes:

En la [Tabla I](#) se recoge un listado de los materiales empleados en este trabajo indicándose su CAS, proveedor y pureza.

Tabla I. Reactivos y disolventes.

Compuesto	CAS	Proveedor	Pureza
Tetrafluoroborato de tetraetilamonio	429-06-1	Sigma-Aldrich	≥99.0%
Nitrito de tertbutilo	540-80-7	Sigma-Aldrich	90%
4-Cloroanilina	106-47-8	Sigma-Aldrich	≥99%
4-Nitroanilina	100-01-6	Sigma-Aldrich	≥99%
NH ₂ -OPE-TMS	-	*	
Cloruro de potasio	7447-40-7	Fluka	99%
Ácido sulfúrico	7664-93-9	Fischer-chemical	95%
Acetonitrilo anhidro (max. 0,001% H ₂ O).	75-05-8	Sigma-Aldrich	99,9%
Ácido nítrico	7697-37-2	NORMAPUR	65%
Agua Mili-Q	7732-18-5	Destilador Facultad	

* Compuesto sintetizado en el laboratorio del Prof. Paul J. Low de la Universidad de Western Australia (antes Universidad de Durham, UK), cuya síntesis está descrita en la referencia.¹⁵

3.3. Sustratos (electrodos de trabajo):

- Grafito de la casa BASi, referencia MF-2012. Abreviado como GC (*Glassy Carbon*).
- Grafito pirolítico altamente ordenado. Abreviado como HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*).
- PEDOT:PSS y CNT:PET proporcionados por el Profesor Jean-Pierre Simonato.

3.4. Sondas redox:

- Hexacianoferrato (III) de potasio. Scharlau. CAS: 13746-66-2. Pureza: ≥99%
- 3,4-Dihidroxifeniletamina (dopamina). Sigma-Aldrich. CAS: 62-31-7. Pureza: 99,9%

3.5. Electroodos:

- Electrodo auxiliar de platino. Metrohm 6.0351.100
- Electrodo de referencia de Ag/AgCl, 3M KCl. Metrohm 6.0733.100
- Electrodo de referencia no acuoso de Ag/AgNO₃, en ACN con tetrafluoroborato de tetraetilamonio TEATFB. BASi MF-2062

3.6. Síntesis de la sal de diazonio.

La reducción de anilinas para la síntesis de sales de diazonio fue propuesta por Michael P. Doyle y William J. Bryker¹⁶ en 1978, en medio orgánico y acuoso. Dado que el proceso de síntesis no afecta posteriormente al de *electrografting*, la sal de diazonio se sintetizó en la misma celda donde posteriormente se realizó el proceso de *electrografting*. En la celda electroquímica se introdujeron 20 mL de acetonitrilo anhidro como disolvente, sobre el que posteriormente se añadieron las cantidades requeridas para obtener las concentraciones referidas en las líneas siguientes:

- 3 mM de nitrito de tertbutilo como reductor.
- 0,1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio como electrolito de soporte y reactivo (Figura 4). Este electrolito fue secado a 80 °C a vacío durante 24 h, debido a que es muy higroscópico.
- 1 mM de la amina correspondiente.
- En el caso de todas las sales empleadas el tiempo de reacción fue de 10 minutos excepto para el TMS-OPE-NH₂ que fue de 30 minutos. La reacción se realizó bajo agitación y flujo de N₂. La reacción se basa en dos etapas: (i) formación de la especie reductora de fluoruro de nitrosilo y (ii) posterior reducción de la amina utilizando el fluoruro de nitrosilo como reductor. El mecanismo de reacción para la primera etapa (Figura 4) se basa en un ataque del [BF₄]⁻ al nitrógeno del nitrito de tertbutilo, formando el fluoruro de nitrosilo y tertbutalato, que posteriormente reaccionan con agua generando tertbutanol. El mecanismo de reacción para la segunda etapa (Figura 5) se basa en el ataque de la amina al nitrógeno del fluoruro de nitrosilo, produciéndose la salida del F⁻ y posteriormente la reducción a sal de diazonio con la formación de H₂O.

Una vez terminada la reacción, la composición de la mezcla reactiva es 1 mM en los cationes de diazonio, 2 mM en nitrito de tertbutilo, y 0,1 M de tetrafluoroborato de tetraetilamonio. La proporción 3:1 reductor/amina es necesaria para evitar la reacción de acoplamiento entre el catión de diazonio y la amina, que resultaría en un triazeno.

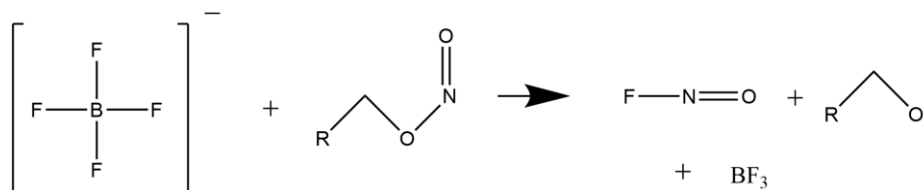


Figura 4. Formación de la especie reductora fluoruro de nitrosilo.

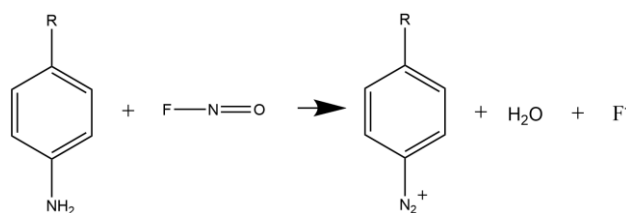


Figura 5. Proceso de formación de la sal de diazonio a partir de la amina correspondiente en presencia del reductor fluoruro de nitrosilo.

3.7. Proceso de *electrografting*

La limpieza de los electrodos de trabajo se efectuó del siguiente modo:

- GC: ultrasonidos durante 15 minutos en acetonitrilo, pulido abrasivo con alúmina depositada sobre un papel con una gota de agua Milli-Q, aclarado con agua, secado y posterior lavado con acetonitrilo.
- HOPG: ultrasonidos durante 3 minutos en una mezcla de agua Milli-Q y ácido nítrico en proporción 1:1, lavado con agua Milli-Q, exfoliación con cello (2 o 3 veces) para eliminar las primeras capas gráficas y lavado con acetonitrilo.
- PEDOT:PSS y CNT:PET: ultrasonidos durante 5 minutos en acetonitrilo y lavado con acetonitrilo.

El proceso de electrorreducción de las sales de diazonio generadas *in situ* se ha basado en el trabajo de Daniel Bélanger,¹⁷ quién demostró, que el procedimiento de generación de las sales de diazonio no interfiere en la formación de la monocapa orgánica y por tanto se puede trabajar en el mismo medio. El mecanismo de la reacción se encuentra representado en la [Figura 6](#).

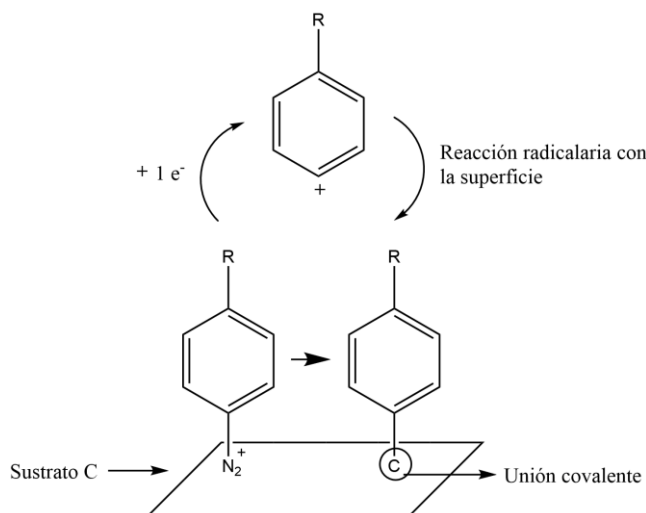


Figura 6. Mecanismo de reducción de las sales de diazonio y formación de la monocapa orgánica.

Primero, al hacer pasar corriente, un electrón proveniente del electrodo reacciona con la sal de diazonio, reduciendo el grupo N_2^+ que se elimina en forma de $N_2(g)$, lo que resulta en la formación de un radical arilo en posición para,¹⁸ que rápidamente reacciona con el electrodo formando un enlace covalente con la superficie. Esto crea una capa que bloquea el electrodo, impidiendo que pase la corriente.

Todas las reacciones de *electrografting* y caracterizaciones electroquímicas fueron realizadas a una velocidad de barrido de $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, con un paso de potencial de $0,01 \text{ V}$ y en todos los casos se realizaron barridos catódicos. El potencial de referencia del electrodo de Ag/Ag^+ en acetonitrilo es $0,457 \text{ V}$ frente al electrodo normal de hidrógeno.

Se determinó el área electroquímica de todos los sustratos utilizados para dar información de la densidad de corriente, j , a través de la ecuación de Randle-Sevcik. Para más información consultar la descripción del procedimiento y la ecuación en el [Anexo 1](#).

3.8. Caracterización por microscopía de sonda.

Las imágenes AFM que se muestran en la presente memoria se han obtenido con un microscopio Multimode 8 (Veeco) equipado con una unidad de control Nanoscope V (Bruker), al aire y a temperatura ambiente, a una velocidad de barrido de 1,0-1,2 Hz. Las muestras se han caracterizado en modo TappingTM utilizando puntas FESP (60-100 kHz, 1-5 N·m⁻¹, Bruker). Para medir el espesor de las películas formadas por *electrografting*, se llevaron a cabo al menos dos raspados (*scratch*) en zonas diferentes de las superficies modificadas, y se realizaron al menos cinco medidas por raspado. Para ello, se utilizaron puntas RTESP (271-311 kHz, 40-80 N·m⁻¹, Bruker) operando en modo AFM contacto en un rango de fuerzas de 1-5 μN.

4. Resultados y discusión

En un primer estadio de las investigaciones se llevó a cabo la síntesis de sales de diazonio y su electrorreducción usando compuestos comerciales (Figura 7) cuyos procesos de *electrografting* están descritos en la literatura.¹⁷

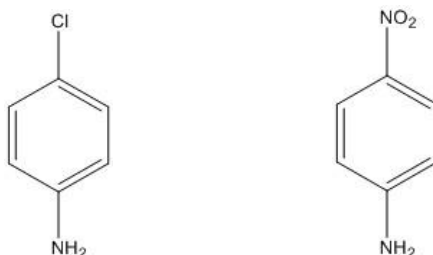


Figura 7. 4-cloroanilina (izquierda) y 4-nitroanilina (derecha).

4.1. Caracterización electroquímica

El proceso de *electrografting* de las sales de diazonio de la 4-cloroanilina y la 4-nitroanilina se llevó a cabo utilizando GC como electrodo de trabajo. En la Figura 8 se muestran los ciclovoltamogramas correspondientes a la 4-cloroanilina. En el primer ciclovoltamograma se observa claramente el pico de reducción de la sal de diazonio, que se va desplazando hacia potenciales más negativos a medida que se hacen más ciclos a la par que disminuye la intensidad de corriente, debido al bloqueo del electrodo por la modificación del mismo con la película que se va depositando. Este ciclovoltamograma indica además que en el medio se está dando una reacción de reducción y ningún otro proceso electroquímico en la ventana estudiada dado que no se observa ningún otro pico y por tanto no se dan reacciones parásitas con la amina en el medio, tal y como se indica en el trabajo de Daniel Belanger.

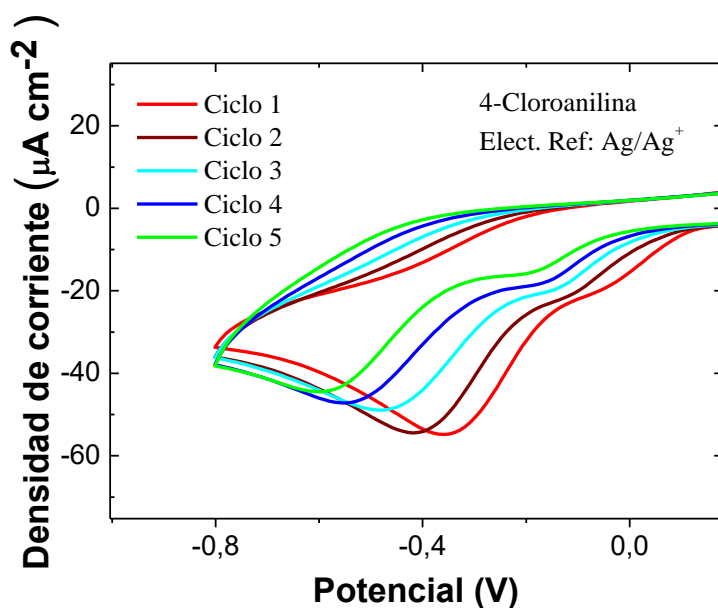


Figura 8. Ciclovoltamogramas obtenidos para el proceso de *electrografting* de la sal de diazonio obtenida a partir de 4-cloroanilina sobre un electrodo de GC.

Para comprobar el grado de bloqueo del electrodo de trabajo tras los distintos ciclos registrados, se realizó un estudio electroquímico de dicho electrodo modificado sumergiéndolo en una disolución que contiene como sonda redox hexacianoferrato (III) de potasio; esta sonda presenta un potencial de oxidación y reducción conocido y, en función de la decreciente intensidad de corriente de los picos voltamétricos obtenidos, se puede confirmar como el electrodo se va bloqueando a medida que se realizan más ciclos de barrido (Figura 9). Así, tras el quinto ciclovoltamograma del proceso de *electrografting* el bloqueo del electrodo es completo. A nivel molecular estas observaciones pueden interpretarse atendiendo a que en los primeros ciclos la sal de diazonio se ancla tanto sobre la superficie como sobre otras moléculas ya depositadas, preferentemente en las posiciones 3 y 5 del anillo aromático, por lo que no se obtiene una monocapa sino “islas” de multicapas, es decir, se da un crecimiento tridimensional (3D) de la película sobre el electrodo.¹⁹ Conforme se van efectuando los siguientes ciclos de reducción, estas “islas” convergen, dejando en los ciclos 4 y 5 una multicapa de altura no uniforme que cubre toda la superficie del electrodo, bloqueando así la transferencia electrónica entre el GC subyacente y la sonda redox en solución.

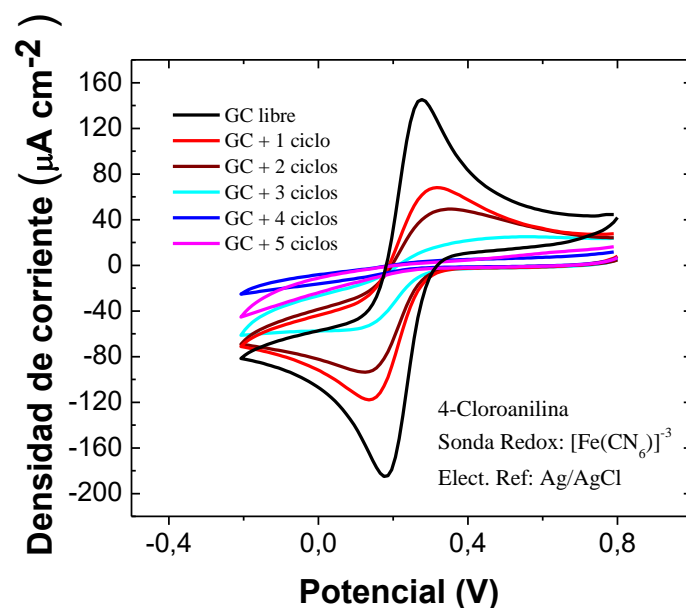


Figura 9. Ciclovoltamogramas de películas depositadas sobre electrodos de GC por *electrografting* (con el número de ciclos indicados en la leyenda) de la sal de diazonio obtenida a partir de 4-cloroanilina y utilizando como sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M.

Una vez observado que los experimentos con la 4-cloroanilina eran satisfactorios, se pasó a trabajar con la 4-nitroanilina. En la [Figura 10](#) se observan los ciclovoltamogramas correspondientes al proceso de *electrografting* y en la [Figura 11](#) se muestra el estudio del bloqueo del electrodo de GC usando hexacianoferrato (III) de potasio como sonda electroquímica.

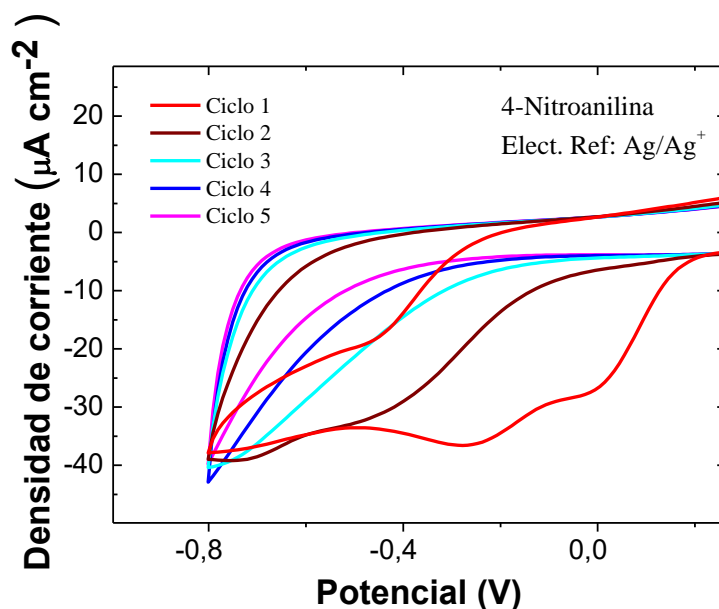


Figura 10. Ciclovoltamogramas obtenidos para el proceso de *electrografting* de la sal de diazonio obtenida a partir de 4-nitroanilina sobre un electrodo de GC.

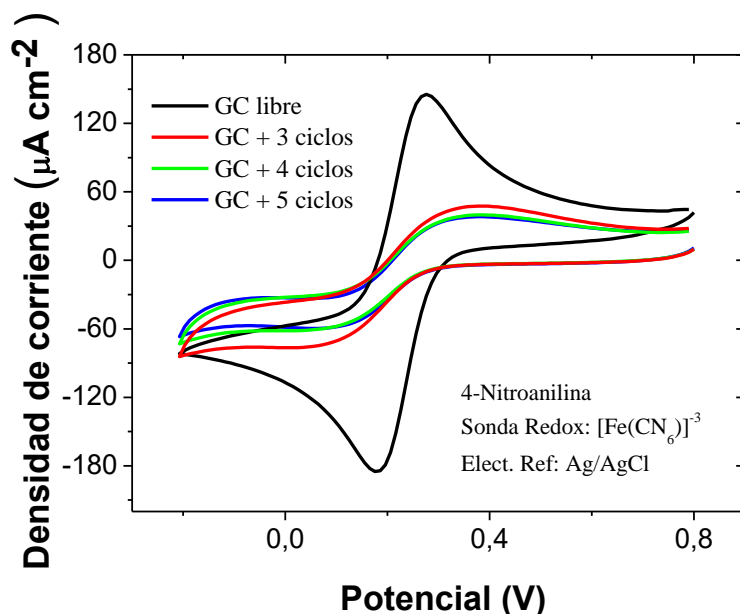


Figura 11. Ciclovoltamogramas de películas depositadas sobre electrodos de GC por *electrografting* (con el número de ciclos indicados en la leyenda) de la sal de diazonio obtenida a partir de 4-nitroanilina utilizando como sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M.

Además de estos experimentos también se estudió el proceso de *electrografting* por aplicación de un potencial constante durante distintos intervalos de tiempo (amperometría). A título de ejemplo, en la [Figura 12](#) se muestra el bloqueo de un electrodo de GC modificado por *electrografting* partiendo de 4-nitroanilina y aplicando un potencial constante de -0,26 V durante el tiempo indicado. Puede observarse como también así se logra un bloqueo eficiente del electrodo de trabajo que indica la deposición de una película sobre la superficie del mismo.

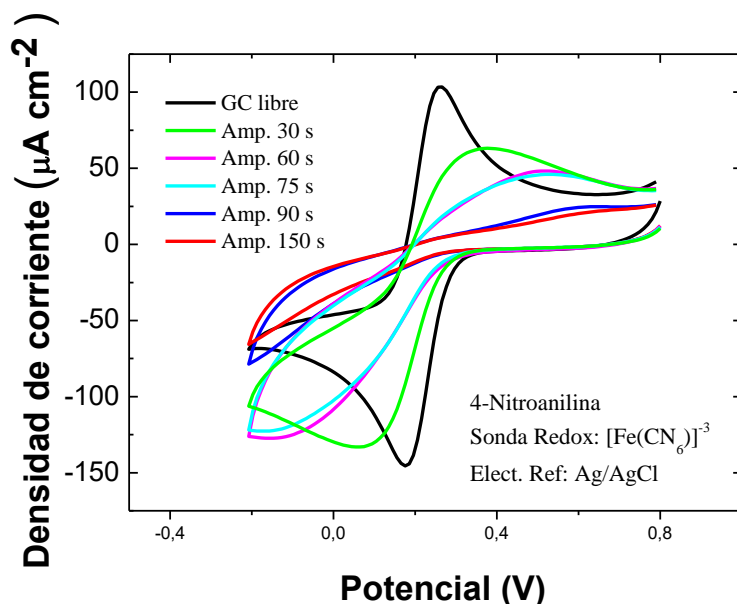


Figura 12. Ciclovoltamogramas de películas depositadas sobre electrodos de GC por *electrografting* (amperometrías para los intervalos de tiempo señalados en la leyenda) de la sal de diazonio obtenida a partir de 4-nitroanilina utilizando como sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M.

Una vez familiarizado con los procesos de *electrografting* y las condiciones experimentales más adecuadas para los mismos utilizando los compuestos comerciales 4-cloroanilina y 4-nitroanilina, se comenzó a trabajar con la molécula objetivo de este trabajo de fin de grado, NH₂-OPE-TMS, siguiendo un protocolo similar al descrito anteriormente. En la [Figura 13](#) pueden observarse los ciclovoltamogramas obtenidos.

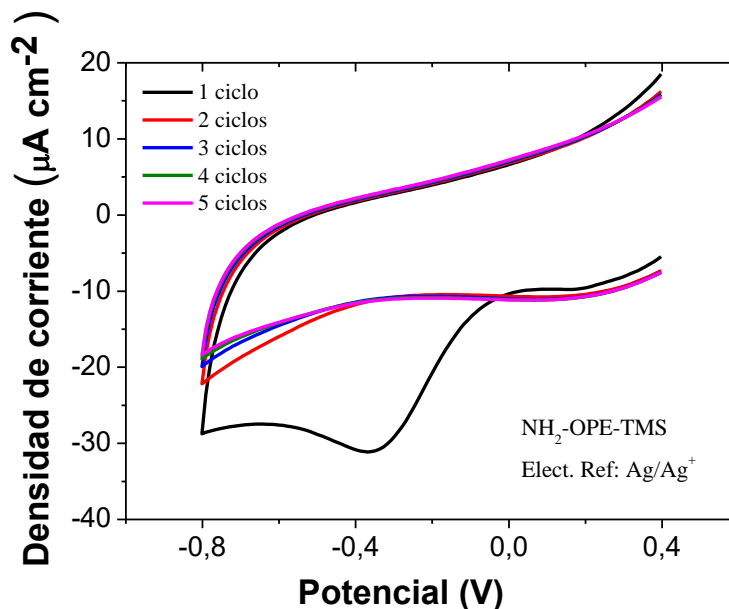


Figura 13. Ciclovoltamogramas correspondientes al proceso de *electrografting* de la sal de diazonio obtenida a partir de NH₂-OPE-TMS en GC.

En el primer ciclovoltamograma ([Figura 13](#)) se observa el pico de reducción correspondiente a la sal de diazonio generada a partir de NH₂-OPE-TMS. Comparado éste con el ciclovoltamograma obtenido para las sales de diazonio sintetizadas a partir de la 4-nitroanilina o la 4-cloroanilina, puede observarse una diferencia significativa. En las sales de diazonio previamente estudiadas los picos de los dos primeros ciclos no distan mucho uno del otro, lo que es indicativo de la formación de multicapas desde el inicio debido a procesos de deposición sobre moléculas previamente ancladas sobre la superficie. Sin embargo, en la [Figura 13](#), el pico de reducción de la sal de diazonio ya no se observa en el segundo ciclo lo que indica un buen recubrimiento superficial desde el primer ciclo. La caracterización de estos electrodos mediante el uso de una sonda electroquímica de hexacianoferrato (III) de potasio, [Figura 14](#), también corrobora un significativo bloqueo de la actividad redox tras el primer ciclo de *electrografting*. Este hecho se ha interpretado en términos de la presencia del grupo trimetilsilano en posición 4 ya que, debido su gran volumen, dificulta la nucleación de nuevas moléculas en posiciones 3 y 5, favoreciendo la formación de monocapa en vez de multicapa, es decir una nucleación 2D en lugar de 3D como sucedía en el caso de la 4-nitroanilina y la 4-cloroanilina. Posteriormente esta hipótesis tratará de verificarse mediante otras técnicas de caracterización.

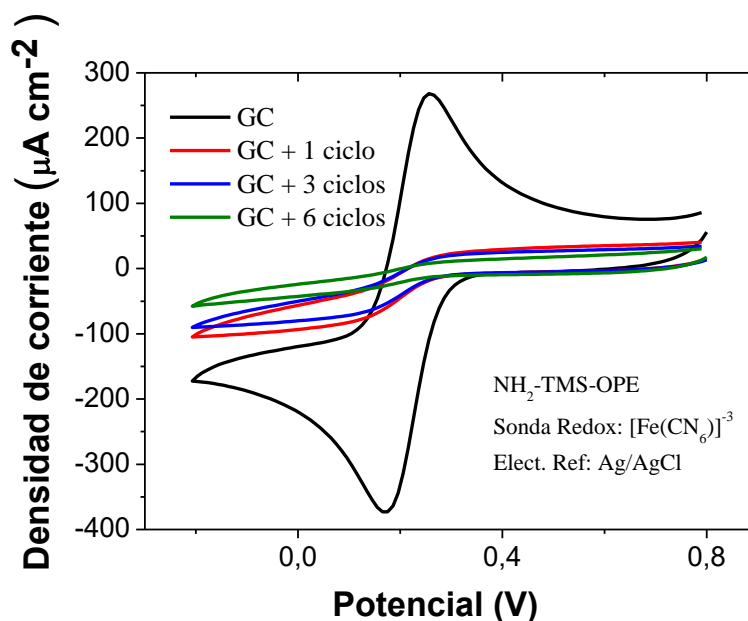


Figura 14. Ciclovoltamogramas de películas de -OPE-TMS depositadas sobre electrodos de GC por *electrografting* (con el número de ciclos indicados en la leyenda) utilizando como sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M.

Para un ulterior análisis de la extensión y de la calidad del recubrimiento del electrodo modificado mediante el proceso de *electrografting*, se utilizó una sonda redox de esfera interna como es la dopamina (Figura 15).²⁰ A diferencia del hexacianoferrato (III) de potasio, la dopamina debe adsorberse en la superficie del electrodo para que tenga lugar la reacción de oxidación/reducción. En cambio, el hexacianoferrato (III) de potasio puede dar procesos redox sin necesidad de adsorberse en la superficie, ya que los electrones pueden llegar a él a través de efecto túnel, o por difusión de la sonda a través de la capa. La Figura 15 pone de manifiesto que la dopamina es, en este caso, una sonda más efectiva a la hora de detectar huecos o defectos en la estructura. Esta observación es atribuible al hecho de que la sonda hexacianoferrato es un anión fuertemente cargado y el grupo TMS, expuesto a la interfase electrodo-disolución, es altamente hidrofóbico, lo que dificulta a la sonda la difusión a través de la capa. En cambio, la dopamina muestra una mayor capacidad para penetrar a través de ciertos huecos presentes en la película.

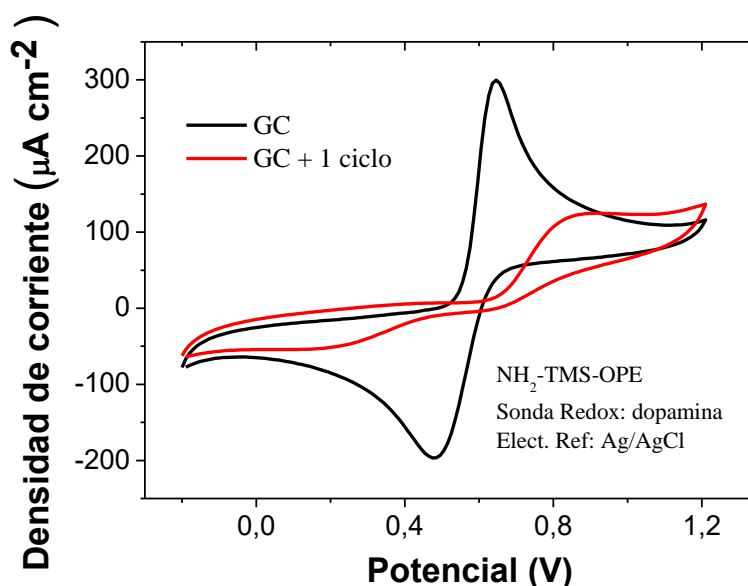


Figura 15. Ciclovoltamogramas de películas de -OPE-TMS depositadas sobre electrodos de GC por *electrografting* (con el número de ciclos indicados en la leyenda) utilizando como sonda electroquímica dopamina 1 mM en H₂SO₄ 0,1 M y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M.

Una vez estudiado el proceso de *electrografting* sobre un electrodo de GC se pasó a analizar la efectividad del proceso de *electrografting* en el resto de sustratos que se desean estudiar en este trabajo (HOPG, PET: CNT y PEDOT: PPS). Primero se utilizó HOPG para el que nuestra hipótesis de trabajo fue que dado que el HOPG, una vez exfoliado, tiene una superficie formada por terrazas muy planas, la sal de diazonio podría generar una monocapa estable y perfectamente ordenada. En la [Figura 16](#) se muestran los ciclovoltamogramas obtenidos en el proceso de *electrografting* correspondiente a la sal de diazonio obtenida a partir de NH₂-OPE-TMS sobre HOPG, donde, al igual que sucedía con los electrodos de GC, tras el primer ciclo deja de observarse la reducción de la sal de diazonio. En las [Figuras 17 y 18](#) puede apreciarse que a partir del tercer ciclo de *electrografting* se forma una película muy compacta, donde las moléculas están perfectamente empaquetadas y la película está libre de huecos. Este es un resultado de gran interés ya que pone de manifiesto que el proceso de *electrografting* a partir de la sal de diazonio sintetizada in situ mediante reducción de NH₂-OPE-TMS permite obtener películas bien empaquetadas. Además, como ya se apunta en la [Figura 16](#) y se corroborará más adelante con AFM, la electrodeposición tiene lugar mediante un crecimiento en 2D y el grupo TMS se muestra efectivo en evitar crecimientos irregulares en 3D que generarían películas no homogéneas.

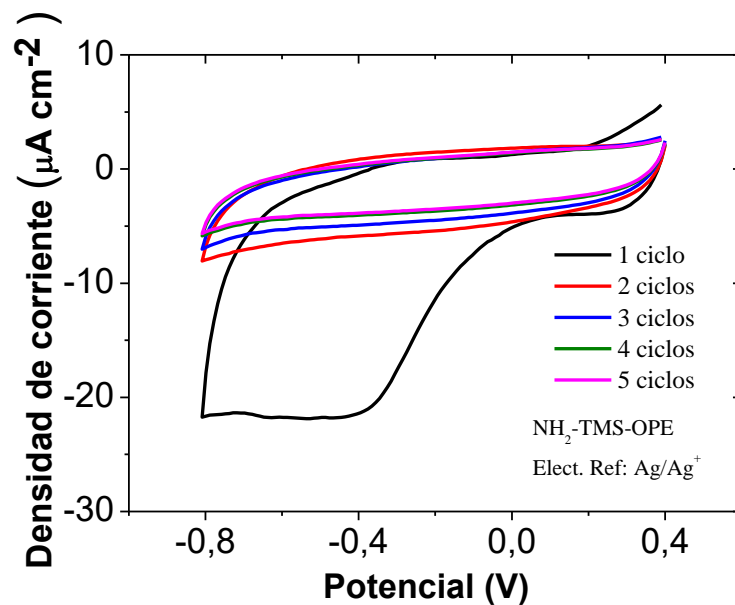


Figura 16. Ciclovoltamogramas correspondientes al proceso de *electrografting* de la sal de diazonio obtenida a partir de $\text{NH}_2\text{-OPE-TMS}$ en HOPG.

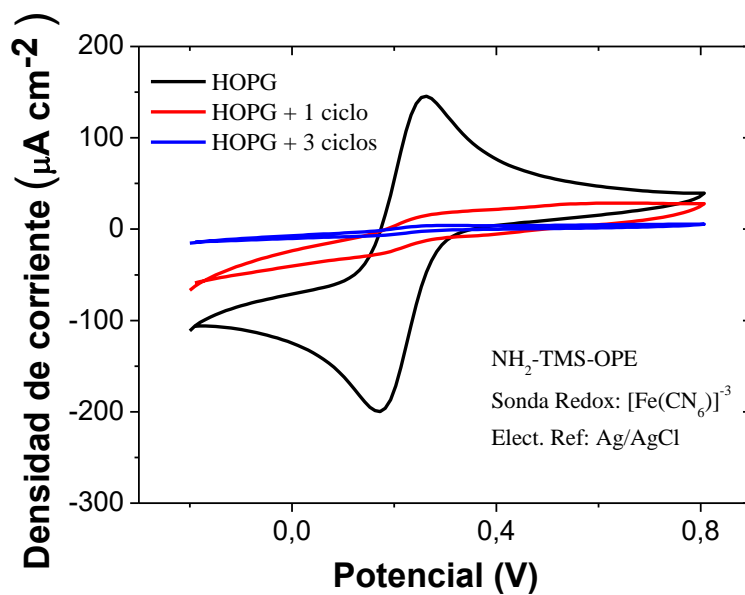


Figura 17. Ciclovoltamogramas de películas de -OPE-TMS depositadas sobre electrodos de HOPG por *electrografting* (con el número de ciclos indicados en la leyenda) utilizando como sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M.

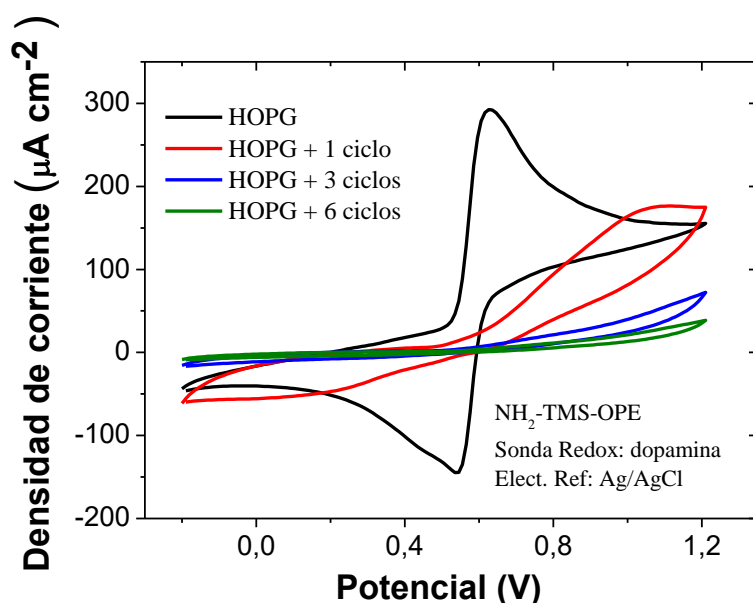


Figura 18. Ciclovoltamogramas de películas de -OPE-TMS depositadas sobre electrodos de HOPG por *electrografting* (con el número de ciclos indicados en la leyenda) utilizando como sonda electroquímica dopamina 1 mM en H_2SO_4 0,1 M y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M.

El siguiente paso de este trabajo fue estudiar el proceso de *electrografting* sobre sustratos de PET:CNT para lo se siguió el mismo protocolo que en los casos anteriores. Los ciclovoltamogramas obtenidos se muestran en la [Figura 19](#).

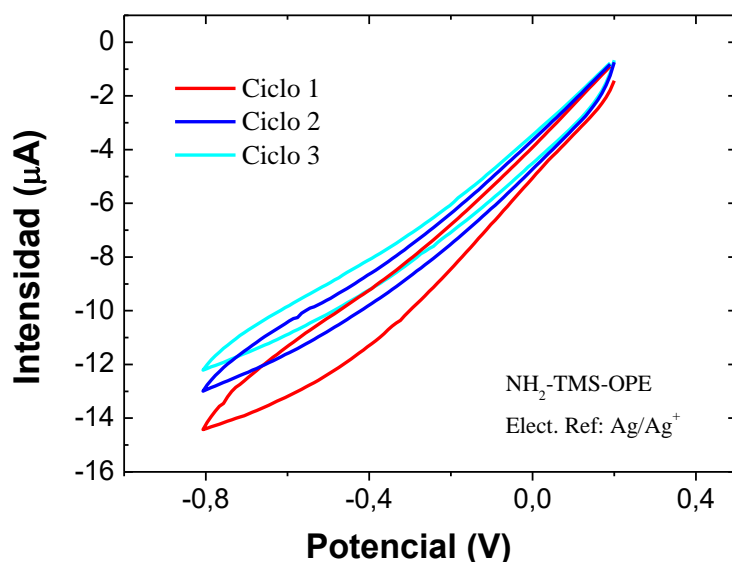


Figura 19. Ciclovoltamogramas correspondientes al proceso de *electrografting* de la sal de diazonio obtenida a partir de $\text{NH}_2\text{-OPE-TMS}$ en PET:CNT. En este caso se representa intensidad de corriente debido a que no se midió el área de este sustrato puesto que los resultados obtenidos han descartado la utilidad de PET:CNT como electrodo.

Se puede observar como los ciclovoltamogramas son diferentes a los obtenidos con GC y con HOPG. No se observa ningún pico de reducción y además la corriente obtenida es muy pequeña comparada con el resto de los sustratos; los ciclos obtenidos responden a la ley de Ohm ya que se

aprecia prácticamente una dependencia lineal de la intensidad con el potencial, por lo que se deduce que el sustrato de PET:CNT no es lo suficientemente conductor para la aplicación deseada, por lo que se descartó y no se volvió a trabajar con él.

Seguidamente se ensayó el sustrato de PEDOT:PPS para el que se obtuvieron los ciclovoltamogramas mostrados en la [Figura 20](#), que nuevamente sugieren un crecimiento 2D de la película. El estudio del bloqueo del electrodo con las dos sondas empleadas en este trabajo indica que la morfología de la superficie influye notablemente al utilizar una sonda u otra. Así, las moléculas tienden a adaptar su crecimiento sobre el sustrato en función de la morfología de la superficie. En el caso del PEDOT:PPS debido a una mayor irregularidad de la superficie (como se verá más adelante en los estudios de AFM), respecto al GC y al HOPG, tras el primer ciclo no se produce la formación de una monocapa compacta, sino que para ello se requieren más ciclos. Como puede observarse en las [Figuras 21 y 22](#), tanto el hexacianoferrato (III) de potasio como la dopamina muestran evidencias de huecos en la película cuando sólo se realizó un ciclovoltamograma durante el proceso de *electrografting*, mientras que tras el tercer ciclo se produce el bloqueo total del electrodo en el caso del hexacianoferrato (III) de potasio. Si bien la dopamina hace entrever la presencia de algunos poros,²¹ sugiere la necesidad de hacer algún ciclovoltamograma adicional para lograr un mayor recubrimiento.

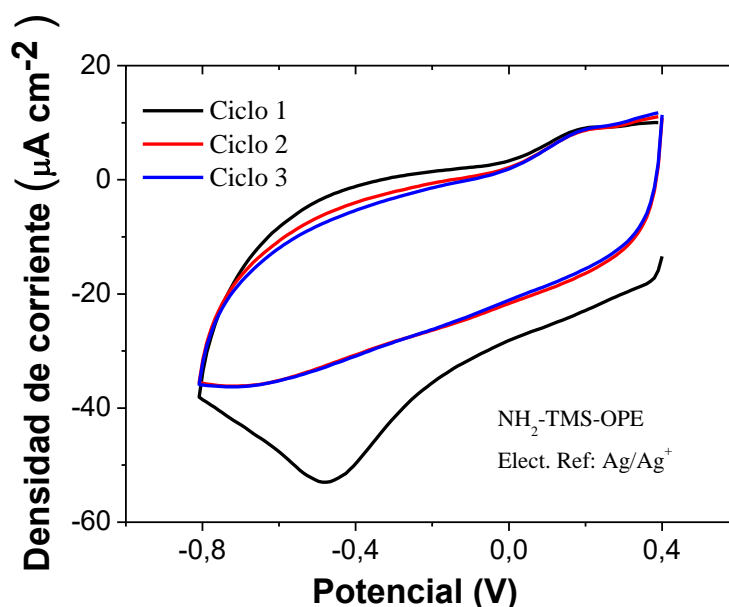


Figura 20. Ciclovoltamogramas correspondientes al proceso de *electrografting* de la sal de diazonio obtenida a partir de $\text{NH}_2\text{-OPE-TMS}$ en PEDOT:PPS.

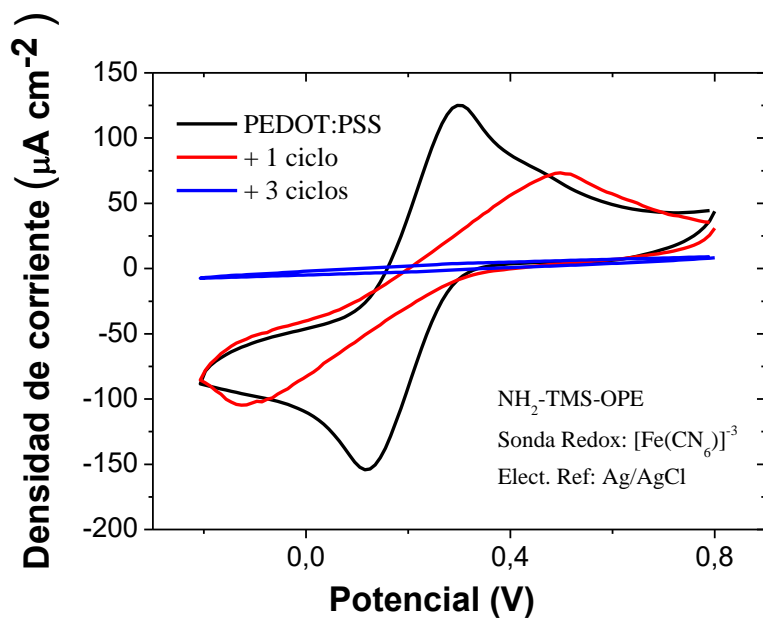


Figura 21. Ciclovoltamogramas de películas de -OPE-TMS depositadas sobre electrodos de PEDOT:PPS por *electrografting* (con el número de ciclos indicados en la leyenda) utilizando como sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio 1 mM y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M.

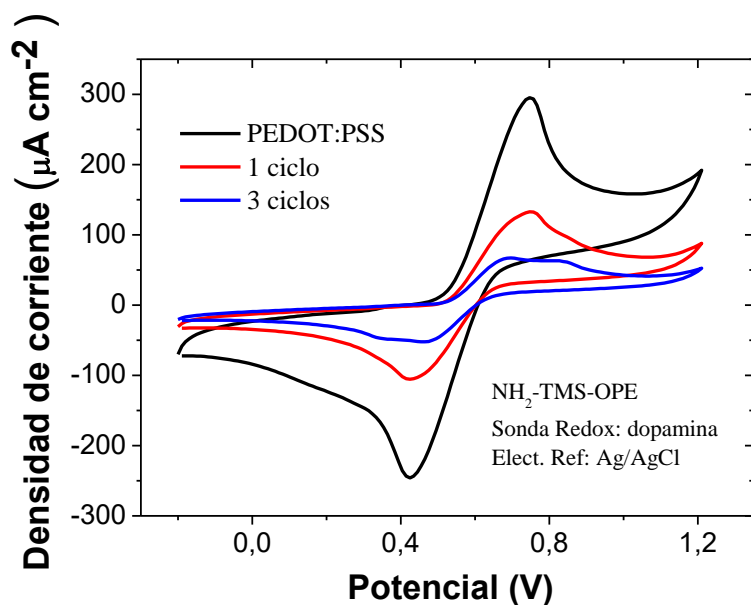


Figura 22. Ciclovoltamogramas de películas de -OPE-TMS depositadas sobre electrodos de PEDOT:PPS por *electrografting* (con el número de ciclos indicados en la leyenda) utilizando como sonda electroquímica dopamina 1 mM en H_2SO_4 0,1 M y como electrolito cloruro de potasio 0,1 M.

4.2. Caracterización por microscopía de sonda

La caracterización de las películas depositadas por electrografting de la sal de diazonio obtenida a partir de la molécula $\text{NH}_2\text{-OPE-TMS}$ sobre sustratos de HOPG y PEDOT:PSS se ha efectuado a través de microscopía de fuerza atómica (AFM), cuyas condiciones han sido descritas en el apartado de metodología experimental y que ha permitido obtener información sobre la morfología de las películas, su rugosidad y espesor. También se tomaron imágenes de los electrodos desnudos de PET:CNT pero dado que su baja conductividad no los hace adecuados para la aplicación buscada no se han incluido estas imágenes en la presente memoria. La [Figura 23](#) muestra la imagen AFM tomada para un sustrato desnudo de HOPG y el mismo sustrato una vez ha sido modificando por el proceso de *electrografting* con distinto número de ciclos voltamétricos. Observando las imágenes y comparando la rugosidad del sustrato de HOPG libre con el de 1 ciclo, se evidencia un aumento en la rugosidad a medida que se deposita la película. Se ve cómo toda la superficie ha sido recubierta por una monocapa cuyo espesor es de 2,1 nm (para más información sobre la determinación del espesor de la monocapa por AFM ver el [Anexo 2](#)), lo que está en concordancia con la longitud del grupo -OPE-TMS . La realización de más ciclovoltamogramas resulta en un aumento en el espesor de las películas, que ya no son monocapas, y un aumento en la rugosidad del sustrato, apreciándose especialmente algunos puntos donde se producen cremamientos 3D.

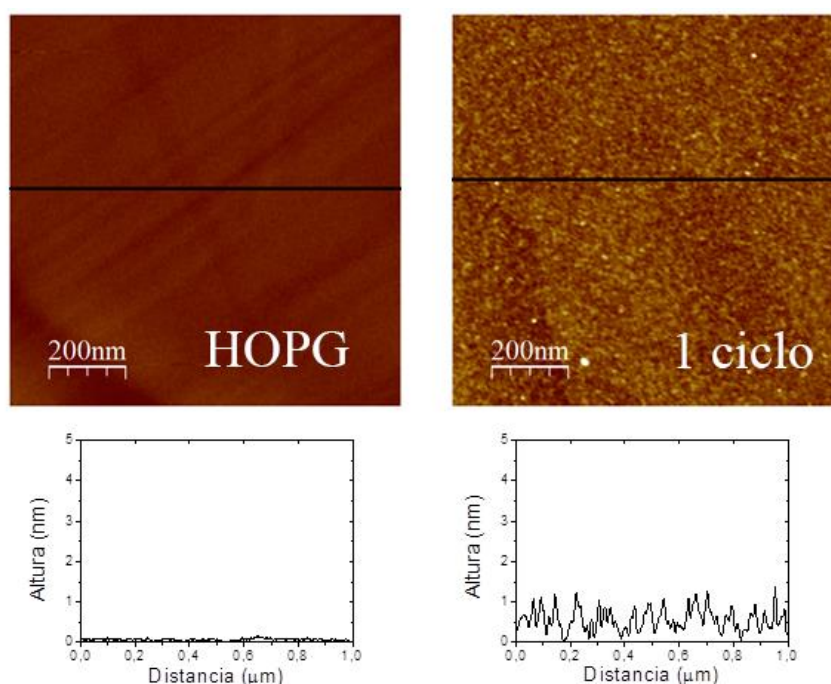


Figura 23. Imágenes AFM de HOPG libre y modificado con una película de -OPE-TMS depositada por electrografting mediante 1 ciclovoltamograma. En la parte inferior se muestra un análisis del perfil de la muestra (barras negras transversales en las imágenes).

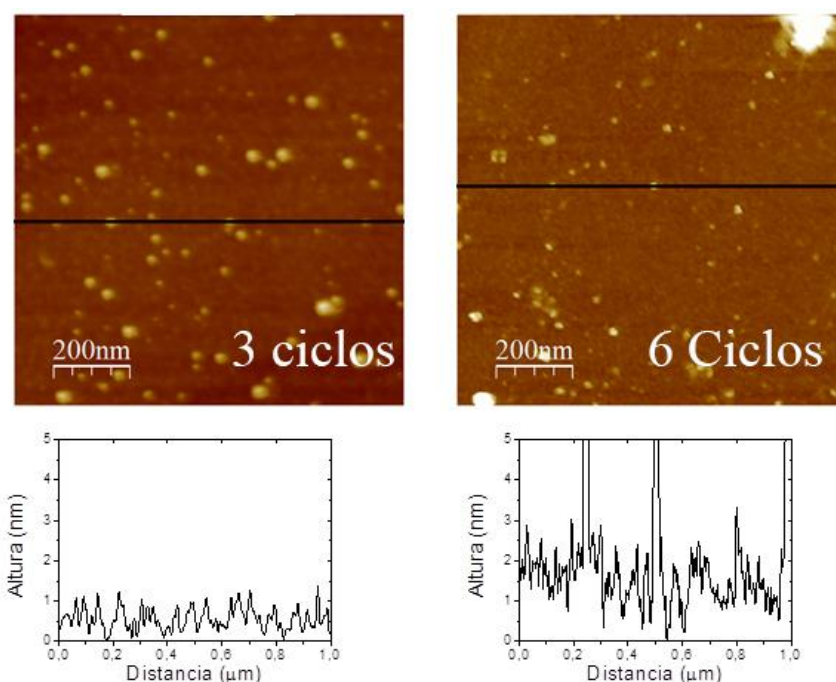


Figura 24. Imágenes AFM de HOPG libre y modificado con una película de –OPE–TMS depositada por electrografting mediante 3 y 6 ciclovoltamogramas. En la parte inferior se muestra un análisis del perfil de la muestra (barras negras transversales en las imágenes).

En la [Tabla II](#) se recogen los datos del espesor y la rugosidad para películas depositadas sobre sustratos de *electrografting*.

Tabla II. Espesor y rugosidad de HOPG libre y modificado con 1,3 y 6 ciclos.

Muestra	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)
HOPG	-	0,04
1 Ciclo	$2,06 \pm 0,21$	0,27
3 Ciclos	$4,32 \pm 0,28$	0,95
6 Ciclos	$6,36 \pm 0,40$	2,27

Obtenido el espesor de las películas (Tabla II) y los ciclovoltamogramas de la [Figura 17](#) relativos al estudio de la respuesta de la sonda electroquímica hexacianoferrato (III) de potasio en función de número de ciclos de *electrografting* realizados, se ha determinado la dependencia de la densidad de corriente relativa en función del espesor de la película. En la [Figura 25](#), se aprecia como la densidad de corriente relativa decae de forma exponencial frente al el espesor de la capa, ajustándose perfectamente al modelo de efecto túnel para transferencia electrónica que se da en la sonda de hexacianoferrato (III) de potasio,²² la [Ecuación 1](#), donde j_{rel} es la densidad de corriente relativa, A1 una constante proporcional y s el espesor de la capa en nm.

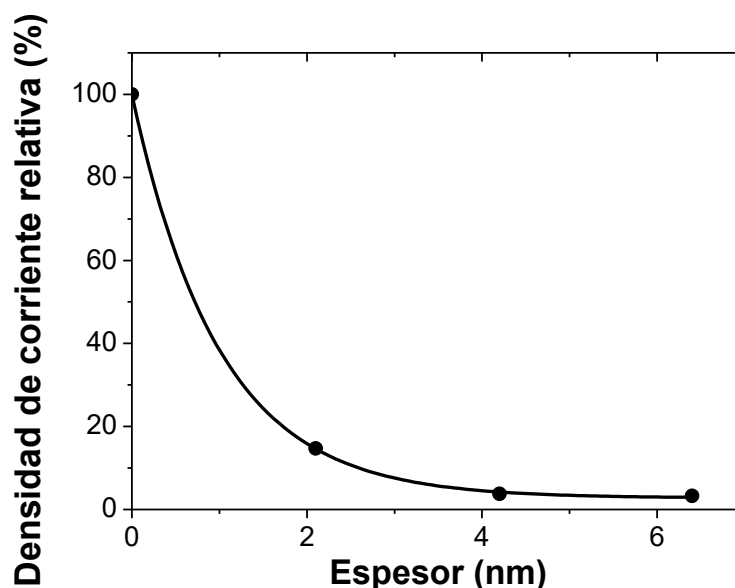


Figura 25. Decaimiento exponencial de la densidad de corriente relativa frente al espesor de la capa. La ecuación que aproxima al decaimiento exponencial experimental mostrado es la Ecuación 1.

$$j_{rel} = A1 \times e^{-s} \quad (\text{Ecuación 1})$$

La Figura 26 muestra las imágenes AFM tomadas para un sustrato desnudo de PEDOT:PSS y el mismo sustrato una vez ha sido modificado por el proceso de *electrografting*. Comparando el sustrato de HOPG libre con el PEDOT:PSS libre se aprecia que este último es más rugoso lo que induce un crecimiento distinto de las películas y también un aumento general en la rugosidad de todas las imágenes del PEDOT:PSS modificado (Tabla III). Se observa que la rugosidad en películas preparadas con un ciclo voltamétrico es mayor que la de películas preparadas a partir de tres ciclos. Este hecho puede interpretarse atendiendo a que un ciclo de *electrografting* en el PEDOT:PSS no se consigue una monocapa compacta sino que el sustrato está sólo parcialmente cubierto por lo que la película tiene huecos, y por ello da una rugosidad alta. Esta observación está de acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica de las películas con las sondas redox. En el caso de tres ciclos, la rugosidad disminuye ya que se produce un mayor recubrimiento del electrodo si bien, en este caso, el espesor obtenido es mayor al de una película monomolecular.

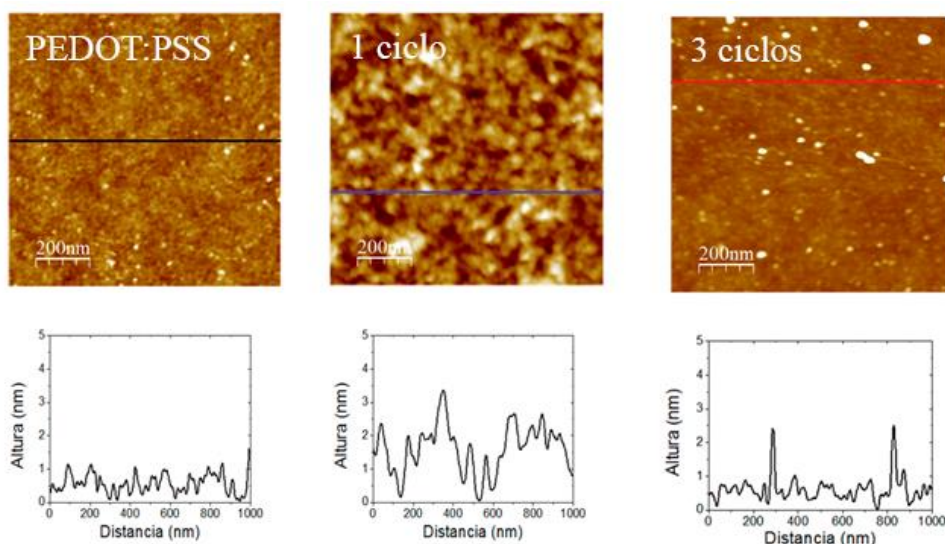


Figura 26. Imágenes de AFM de PEDOT:PSS libre, 1 ciclo y 3 ciclos junto a gráficos de rugosidad.

En la [Tabla III](#) se recogen los datos del espesor y la rugosidad para las imágenes mostradas anteriormente.

Tabla III. Espesor y rugosidad de PEDOT:PSS libre y modificado con 1 y 3 ciclos.

Muestra	Espesor (nm)	Rugosidad (nm)
PEDOT:PSS	-	0,32
1 Ciclo	$2,12 \pm 0,29$	1,06
3 Ciclos	$3,20 \pm 0,36$	0,61

4.3. Caracterización espectroscópica (XPS)

Por último, se ha comprobado la presencia del grupo TMS terminal en las películas de -OPE-TMS mediante XPS. En la [Figura 27](#) se muestra a título ilustrativo el espectro XPS del NH₂-OPE-TMS en polvo y tras el proceso de *electrografting* sobre sustratos de HOPG. En ambos casos puede observarse la presencia del silicio. Además, el pico Si permanece prácticamente inalterado respecto a la molécula en polvo tras el proceso de *electrografting* lo que sugiere que el Si no está sujeto a ningún cambio en su estado de oxidación. Las pequeñas diferencias observadas entran dentro del error experimental y la mínima influencia del distinto entorno químico de la molécula en polvo y ensamblada sobre el sustrato.

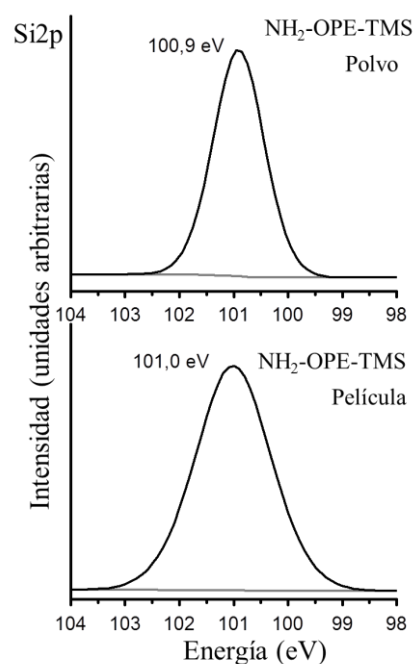


Figura 27. Espectro XPS de la región del Si_{2p}.

5. Conclusiones y perspectivas futuras

En esta memoria se ha descrito el proceso de optimización de la síntesis *in situ* de sales de diazonio seguida de un proceso de *electrografting* para la fabricación de películas delgadas sobre electrodos orgánicos con vistas a su posible uso en el campo de la Electrónica Molecular. Es importante subrayar el hecho de que el proceso tiene lugar en dos pasos secuenciales pero en el mismo matraz (en este caso celda electroquímica), abaratando costes y tiempo. Las películas se caracterizaron electroquímicamente empleando diferentes sondas electroquímicas, mediante microscopía de fuerza atómica y espectroscopia XPS. Los resultados obtenidos corroboran la viabilidad de fabricar películas de espesor controlado unidas mediante enlaces covalentes a sustratos basados en carbono. Además se ha conseguido bloquear por completo el electrodo de HOPG generando una monocapa compacta y estable de –OPE-TMS. Este resultado muestra la eficiencia del grupo TMS a la hora de minimizar la formación de multicapas desde el primer ciclo voltamperométrico. Tal y como se ha descrito en la literatura esta formación de multicapas es un problema recurrente en los procesos de *electrografting* con vistas a las posibles aplicaciones electrónicas de los electrodos así modificados. Este método, uso de un grupo voluminoso en posición 4 del anillo terminal, tiene una serie de ventajas frente a otros métodos usados para la fabricación de monocapas por *electrografting* incluyendo un menor coste económico, mayor simplicidad del proceso químico que evita contaminaciones de la película, y la obtención de monocapas más compactas. Se han realizado ensayos utilizando un electrodo diseñado a medida para aplicaciones en Electrónica Molecular, suficientemente conductor, poco rugoso, transparente y flexible, el PEDOT:PSS. Los resultados son prometedores en tanto que se ha logrado un importante grado de control en el proceso de deposición abriendo el camino a una ulterior optimización del proceso que pasaría por lograr una película de espesor monomolecular con un menor número de huecos.

A la vista de los resultados presentados la diferencia sustancial entre el HOPG y los sustratos de PEDOT:PPS reside en una mayor rugosidad del PEDOT:PSS y una menor homogeneidad en las propiedades conductoras del *composite*. Por ello, una mejora de los resultados pasaría por emplear sustratos poliméricos menos rugosos y más homogéneos desde el punto de vista de sus propiedades eléctricas. Alcanzado ese objetivo el siguiente paso en estas investigaciones será la deposición de un electrodo superior para completar el circuito electrodo/monocapa/electrodo. Por todo ello, los resultados de este TFG abren la puerta a futuras investigaciones en este campo y en particular a la idea de fabricar dispositivos electrónicos totalmente orgánicos.

6. Bibliografía

- (1) Cavin, R. K.; Lugli, P.; Zhirnov, V. V. *Proceedings of the IEEE* **2012**, *100*, 1720-1749.
- (2) Editorial *Nat Nano* **2013**, *8*, 377-377.
- (3) Ratner, M. *Nat Nano* **2013**, *8*, 378-381.
- (4) Editorial *Nat Nano* **2013**, *8*, 385-389.
- (5) Cea, P.; Ballesteros Luz, M.; Martín, S. In *Nanofabrication*, **2014**; Vol. 1.
- (6) McCreery, R. L.; Bergren, A. J. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4303-4322.
- (7) Menanteau, T.; Levillain, E.; Downard, A. J.; Breton, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 13137-13142.
- (8) Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Vanderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Uji-I, H.; Mertens, S. F. L.; De Feyter, S. *ACS Nano* **2015**, *9*, 5520-5535.
- (9) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M. C.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. *Langmuir* **2011**, *27*, 3600-3610.
- (10) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Pérez-Murano, F.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. *Advanced Materials Interfaces* **2014**, *1*, n/a-n/a.
- (11) Osorio, H. M.; Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Gascón, I.; Marqués-González, S.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Martín, S. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 7348-7355.
- (12) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Marqués-González, S.; López, M. C.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 784-793.
- (13) Marqués-González, S.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K.; Martín, S.; Osorio, H. M.; García-Suárez, V. M.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; Cea, P.; Low, P. J. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 338-341.
- (14) Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 13398-13405.
- (15) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 5352-5363.
- (16) Doyle, M. P.; Bryker, W. J. *Journal of Organic Chemistry* **1979**, *44*, 1572-1574.
- (17) Baranton, S.; Bélanger, D. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 6961-6967.
- (18) Bélanger, D.; Pinson, J. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3995-4048.
- (19) Barfidokht, A.; Ciampi, S.; Luais, E.; Darwish, N.; Gooding, J. J. *Chemphyschem* **2013**, *14*, 2190-2197.
- (20) Lhenry, S.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P. *Analytical Chemistry* **2012**, *84*, 7518-7524.
- (21) McCreery, R. L. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2646-2687.
- (22) Chazalviel, J.-N.; Allongue, P. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 762-764.